



1714
SAH
#2
PATENT
1155-0225P-2.S.02

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: OUCHI, Kunihiro Conf.: 8542
Appl. No.: 09/922,855 Group: Unassigned 1714
Filed: August 7, 2001 Examiner: UNASSIGNED Cain
For: FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITION,
AND ITS USE

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

September 19, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-241401	August 9, 2000

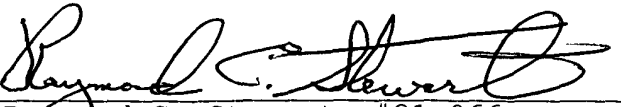
RECEIVED
SEP 21 2001
TC 170

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Raymond C. Stewart, #21,066

RCS/TBS: bmp
1155-0225P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Bird, Stewart, Kolasch & Birch, LLP
205-2000
Fax # 1155-0259
Appl. # 01/922,855

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月 9日

出願番号
Application Number:

特願2000-241401

出願人
Applicant(s):

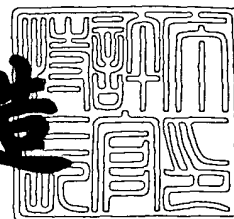
三井化学株式会社

RECEIVED
SEP 21 2001
TC 1

2001年 8月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3069138

【書類名】 特許願

【整理番号】 S01902-010

【提出日】 平成12年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 大 内 邦 裕

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 難燃性ポリアミド組成物およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) テレフタル酸成分単位30～100モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0～70モル%および/または炭素原子数4～20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0～70モル%とからなるジカルボン酸成分単位と、脂肪族ジアミン成分単位および/または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位から構成され、荷重2160g、融点+10℃で測定されるMFRが40～300g/10分の範囲にあり、融点が290℃を超える芳香族ポリアミド：20～80重量%、

(B) 無機質強化材：5～50重量%、

(C) 臭素化スチレンを重合して得られるポリ臭素化スチレンを少なくとも1種類以上含む臭素系難燃剤：5～40重量%、

(D) アンチモンを含む化合物、および/または、亜鉛を含む複合酸化物：0.1～10重量%（但し、上記（A）、（B）、（C）、（D）成分の合計は100重量%である）からなるポリアミド組成物であり、

該ポリアミド組成物についてUL94規格に基づいて測定した難燃性がV-0相当であると共に、該ポリアミド組成物をペレット状に成形した際に、該ペレット中における臭素系難燃剤の数平均粒子径が0.90μm未満であることを特徴とする難燃性ポリアミド組成物。

【請求項2】 上記難燃性ポリアミド組成物から濃硫酸を用いて抽出したポリアミドについて測定した粘度数が60～110ml/gの範囲にあることを特徴とする請求項第1項記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項3】 上記難燃性ポリアミド組成物から形成された成形体中に含有されている臭素系難燃剤について測定した数平均粒子径が0.9μm未満であることを特徴とする請求項第1項記載の難燃性ポリアミド組成物。

【請求項4】 上記請求項第1項乃至第3項のいずれかの項に記載された難燃性ポリアミド組成物から形成されていることを特徴とする難燃性電気・電子部

品。

【請求項 5】 上記難燃性電気・電子部品がコネクタであることを特徴とする請求項第 4 項記載の難燃性電気・電子部品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の技術分野】

本発明は、流動性、靱性などの機械物性に優れると共に、リフロー耐熱性に優れた難燃性のポリアミド組成物およびこの難燃性ポリアミド組成物から形成されたコネクタのような電気・電子部品に関する。さらに詳しくは本発明は、特に薄肉でコネクタ端子間距離が短いファインピッチコネクタなどの電気・電子部品を形成するのに適した難燃性ポリアミド組成物およびこの難燃性ポリアミド組成物から形成された耐熱性に優れたコネクタのような電気・電子部品に関する。

【 0 0 0 2 】

【発明の技術的背景】

従来、プリント基板上へのコネクタ類のはんだ付けはディップ（浸漬）法で行われていた。しかし、近年、高密度の実装を行う方法としてリフロー（表面実装）はんだ付けが開発された。これは、プリント配線板上にクリーム状のはんだを印刷技術を利用して塗設し、この塗設されたクリーム状ハンダの上に コネクタなどの部品を載置し、次いでクリーム状はんだを赤外線および／または熱風加熱で加熱して溶融させて載置したコネクタなどの部品を溶融したハンダにより表面実装する方法である。このようなリフローはんだ付け法を採用すると、表面実装部品はリフロー炉中で赤外線あるいは熱風などによって 230～240℃もの高温に晒されるため、表面実装用コネクタ材料には高い耐熱性が必要になる。

【 0 0 0 3 】

従来から電子部品を形成する素材として加熱溶融して所定の形状に成形可能なポリアミドが使用されている。一般に、ポリアミドとしては、6 ナイロン、6 6 ナイロンなどが広汎に使用されているが、このような脂肪族ポリアミドは、良好

な成形性を有するが、上記のような高温に晒される表面実装部品を製造するための原料としては十分な耐熱性を有していない。このような背景から高い耐熱性を持つポリアミドの要求が高まり、46ナイロンが開発された。これは、6ナイロン、66ナイロンより高い耐熱性を有するが、吸水率も高いという欠点があった。そのため、46ナイロン樹脂組成物を用いて成形された電気・電子部品は、吸水により寸法が変化することがあり、成形体が吸水していると、リフロー時の加熱によりブリスター（ふくれ）が発生するなどの問題があった。これに対して、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸と脂肪族アルキレンジアミンとから誘導される芳香族ポリアミド（特開昭59-53536号公報参照）が開発された。これは、66ナイロン、46ナイロンなどの脂肪族ポリアミドに比べてより一層耐熱性、機械的強度、剛性に優れているのみならず、吸水率も低いという特長を持っている。

【0004】

ポリアミド樹脂は本来自己消化性であるが、UL94で規定されているV-0といった高い難燃性が要求される表面実装部品には難燃剤を配合する必要がある。一般的には、ポリアミドにハロゲン化合物などの難燃化剤を添加する方法が知られており、たとえばポリアミドにハロゲン化ポリスチレンが添加された組成物（特開昭51-47034号公報参照）、たとえばフェロ社製パイロチェック68PBに代表される、ポリスチレンを臭素化して得られる臭素化ポリスチレンが添加された組成物（特開平3-66755号公報参照）、臭素化ポリスチレンより熱安定性に優れ、臭素化スチレンを重合して得られるポリ臭素化スチレンが添加された組成物（特開平5-320503号公報、WO 98/14510号公報参照）、あるいはポリアミドにブロム化フェノールの縮合生成物が添加された組成物（特開昭56-2100号公報参照）が知られている。このようなハロゲン系難燃剤を配合することで、難燃性を付与し、また流動特性を向上させることができるが一般に靱性などの機械的強度は低下する。

【0005】

近年、コネクタなどの表面実装部品は薄肉化と狭ピッチ化が進んでいるため、この用途に用いられる樹脂は、高い耐熱性と高い流動性のみならず、高い靱性

が要求されようになった。これは、成形されたコネクタに金属端子を圧入する際、クラックなどの発生を防ぐために高い靱性が必要なためである。

このためコネクタのような表面実装部品用途には、難燃性に優れ、流動性が良く、かつ靱性が高い難燃性ポリアミド組成物の出現が望まれている。

【 0 0 0 6 】

靱性などの機械物性を向上させる方法としては、マレイン化したポリオレフィンあるいは S E B S などを添加する方法があるが、単にこれらを添加するだけでは流動性は低下してしまう。

また、難燃剤の添加による物性の低下を抑制するためには、難燃剤の粒子を均一に細かく分散させるほうがいいと考えられるが、これまで、ベースポリマーと難燃剤とガラス繊維などからなる樹脂中の難燃剤の粒子径を小さくする方法は検討されておらず、またその粒子径は測定されたことはなく、難燃剤の粒子径と靱性などの物性の関係が調べられたことはなかった。特開平 5 - 3 2 0 5 0 3 号公報では難燃剤であるポリ臭素化スチレンの数平均分子量や重量平均分子量を規定し、これらが小さい場合は機械的特性が低下し、大きい場合は流動性が不良となるとの記述や、難燃剤がポリアミド樹脂組成中に平均径 $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下で分散していることが好ましいとの記述がある。しかし、ポリアミド樹脂組成物に含有される難燃剤の粒子径などについては具体的に測定したとの記述がなく、本発明者の検討によると、その粒子径も非常に大きく、さらには粒子径を小さく分散させる方法、あるいは、粒子径と物性の関係については具体的な考察はなされていない。

【 0 0 0 7 】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、難燃性に優れ、流動性が良く、靱性が高い難燃性ポリアミド組成物を提供することを目的としている。

さらに本発明は、上記のような難燃性ポリアミド組成物を用いて形成された電気・電子部品を提供することを目的としている。

【 0 0 0 8 】

【発明の概要】

本発明の難燃性ポリアミド組成物は

(A) テレフタル酸成分単位 3 0 ~ 1 0 0 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0 ~ 7 0 モル%および／または炭素原子数 4 ~ 2 0 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0 ~ 7 0 モル%とからなるジカルボン酸成分単位と、脂肪族ジアミン成分単位および／または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位から構成され、荷重 2 1 6 0 g、融点 + 1 0 ℃で測定される MFR が 4 0 ~ 3 0 0 g / 10 分の範囲にあり、融点が 2 9 0 ℃を超える芳香族ポリアミド：2 0 ~ 8 0 重量%、

(B) 無機質強化材：5 ~ 5 0 重量%、

(C) 臭素化スチレンを重合して得られるポリ臭素化スチレンを少なくとも 1 種類以上含む臭素系難燃剤：5 ~ 4 0 重量%、

(D) アンチモンを含む化合物、および／または、亜鉛を含む複合酸化物：0. 1 ~ 1 0 重量%（但し、上記 (A) , (B) , (C) , (D) 成分の合計は 100 重量%である）からなるポリアミド組成物であり、

該ポリアミド組成物について U L 9 4 規格に基づいて測定した難燃性が V - 0 相当であると共に、該ポリアミド組成物をペレット状に成形した際に、該ペレット中における臭素系難燃剤の数平均粒子径が 0. 9 0 μ m 未満であることを特徴としている。

【0 0 0 9】

また、本発明の難燃性電気・電子部品は、上記難燃性ポリアミド組成物を所望の形状に成形してなる。

本発明者は、特定の芳香族ポリアミドに、特定の難燃剤を組み合わせることで、難燃剤の粒子径を均一にかつ小さくすることができ、その結果、高い流動性と高い靱性を併せ持つ難燃性ポリアミド組成物を得ることができることを見出した。そして、このような難燃性ポリアミド組成物を用いることにより、昨今のファインピッチ化された電気・電子部品を製造することが可能になり、また、リフローはんだ工程のように、この電気・電子部品が非常な高温に晒されたとしても、この電気・電子部品が熱的に損傷を受けることが少なくなる。

【 0 0 1 0 】

【発明の具体的説明】

次の本発明の難燃性ポリアミド組成物およびこの組成物を用いて形成された電気・電子部品、特にコネクタについて具体的に説明する。

本発明の難燃性ポリアミド組成物は、

(A) テレフタル酸成分単位 3 0 ～ 1 0 0 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0 ～ 7 0 モル%および/または炭素原子数 4 ～ 2 0 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0 ～ 7 0 モル%とからなるジカルボン酸成分単位と、脂肪族ジアミン成分単位および/または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位から構成され、荷重 2 1 6 0 g、融点 + 1 0 ℃ で測定される M F R が 4 0 ～ 3 0 0 g / 10 分 の 範 囲 に あ り 、 融 点 が 2 9 0 ℃ を 超 え る 芳 香 族 ポ リ ア ミ ド : 2 0 ～ 8 0 重 量 % と 、

(B) 無機質強化材 : 5 ～ 5 0 重 量 % と 、

(C) 臭素化スチレンを重合して得られるポリ臭素化スチレンを少なくとも 1 種類以上含む臭素系難燃剤 : 5 ～ 4 0 重 量 % と 、

(D) アンチモンを含む化合物、および/または、亜鉛を含む複合酸化物 : 0 . 1 ～ 1 0 重 量 % と 可 能 な る 。 但 し 、 上 記 (A) , (B) , (C) , (D) 成 分 の 合 計 は 100 重 量 % で あ る 。

【 0 0 1 1 】

そして、このポリアミドについて U L 9 4 規 格 に 基 づ い て 測 定 し た 難 燃 性 が V - 0 相 当 で あ り 、

このポリアミド組成物をペレット状に成形した際に、該ペレット中における臭素系難燃剤の数平均粒子径が 0 . 9 0 μ m 未 満 で あ る ポ リ ア ミ ド 組 成 物 で あ る 。 こ の よ う に 臭 素 系 難 燃 剤 の 数 平 均 粒 子 径 を 0 . 9 μ m 未 満 に な る よ う に 芳 香 族 ポ リ ア ミ ド 中 に 分 散 さ せ る 際 に は 、 芳 香 族 ポ リ ア ミ ド の M F R と 、 臭 素 化 難 燃 剤 の 主 成 分 と し て 用 い る ポ リ 臭 素 化 ス チ レ ン の M F R と の 関 連 性 が 非 常 に 重 要 に な っ て く る と 考 え ら れ る 。

【 0 0 1 2 】

(A) 耐熱性ポリアミド

本発明では、耐熱性ポリアミドとしては、芳香族ポリアミドが用いられる。

上記の (A) 芳香族ポリアミドは、(i) ジカルボン酸と (ii) ジアミンとから誘導される繰返し単位から形成されている。

そして、この芳香族ポリアミドを構成する繰返し単位は、(i) ジカルボン酸成分単位として、テレフタル酸から誘導されるジカルボン酸成分単位を 30～100 モル%、好ましくは 50～100 モル% の範囲内の量で有している。また、この芳香族ポリアミドを構成する繰返し単位は、(i) ジカルボン酸成分単位として、テレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸および／または炭素原子数 4～20、好ましくは 6～12 の脂肪族ジカルボン酸から誘導される構成単位を 0～70 モル%、好ましくは 0～50 モル% の量で含むことができる。

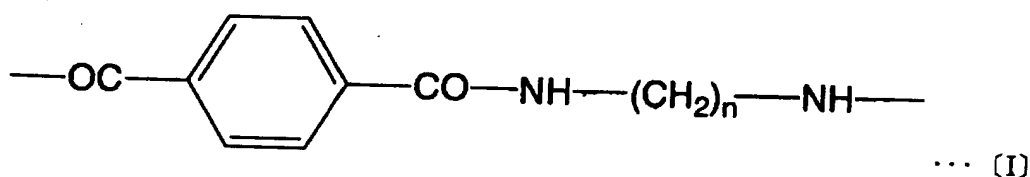
【0013】

また、上記ジカルボン酸成分と共に、この芳香族ポリアミドを形成する (ii) ジアミン成分単位としては、炭素原子数 4～18、好ましくは 6～12 の直鎖アルキレンジアミンおよび／または側鎖アルキル基を有する炭素原子数 4～18、好ましくは 6～12 のアルキレンジアミン成分単位である。

テレフタル酸成分単位と脂肪族ジアミンとからなる繰返し単位の例としては、次式 [I] で表される繰返し単位を挙げることができる。

【0014】

【化1】



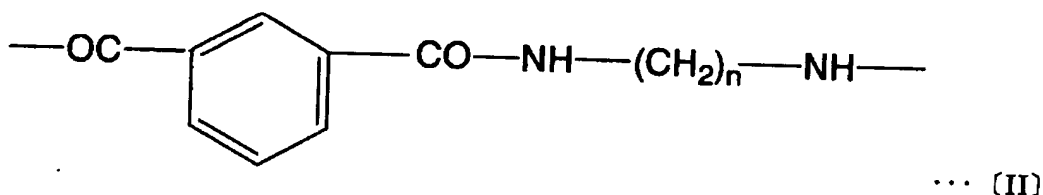
【0015】

但し、上記式において、 n は 4～18、好ましくは 6～12 である。

また、上記式 [I] で表される繰返し単位と共に、本発明のポリアミドを形成することができる好適な繰返し単位として、次式 [II] で表される繰返し単位を挙げることができる。

【0016】

【化 2】

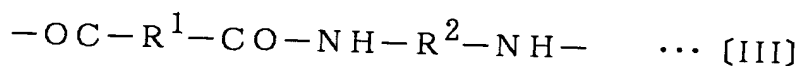


【0 0 1 7】

但し、上記式 (II) において、 n は上記式 (I) とは独立に、4～18、好ましくは6～12である。

さらに、上記式 (I) で表される繰返し単位と共に、本発明のポリアミドを形成することができる好適な繰返し単位として、次式 (III) で表される繰返し単位を挙げることができる。

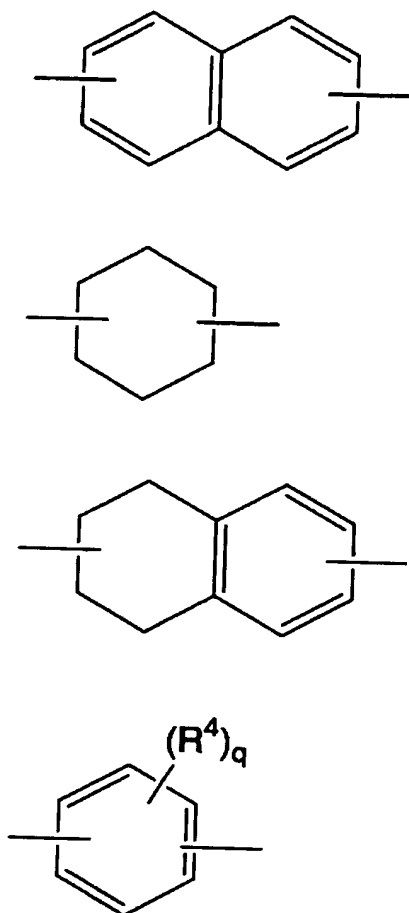
【0 0 1 8】



但し、上記式 (III) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、次の式で表される環状基または炭素原子数4～18、好ましくは6～12の二価の炭化水素基などである。そして、上記 R^1 および R^2 においては、 R^1 および R^2 の少なくともいずれか一方、好ましくはジカルボン酸から構成される成分単位が、下記のような環状構造を有する基であることが望ましい。また、上記 (III) において、 R^1 および R^2 は両者が下記環状構造を有する基であってもよいが、通常はジカルボン酸成分単位が環状構造を有する基であり、他方、通常はジアミン成分単位が炭素原子数4～18、好ましくは6～12の二価の炭化水素基であってもよい。この場合にジアミン成分単位が炭素原子数4～18、好ましくは6～12の二価の炭化水素基が例えばシクロヘキサンジアミンのような脂環構造を有するジアミンであってもよい。さらにまた、両者が炭素原子数4～18、好ましくは6～12の二価の炭化水素基であってもよい。なお、以下に示すような二価の環状構造を有する基の環状構造を形成する炭素原子に結合している水素原子は、メチル基、エチル基などのアルキル基、その他の一価の基、ハロゲン原子などの一価の原子で少なくとも一部が置換されていてもよい。

【0 0 1 9】

【化 3】



【0 0 2 0】

但し、 R^4 は、水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基であり、 q は 1～4 の整数である。

このような芳香族ポリアミドは、通常 20～80 重量部の量で、好ましくは 25～70 重量部の量で配合される。

本発明で用いられる芳香族ポリアミドを形成する (i) ジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸を必須成分として含有しており、芳香族ジカルボン酸として好ましくは (i-a) テレフタル酸を含有している。

【0 0 2 1】

またこの (i) ジカルボン酸は、(i-b) テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸さらには (i-c) 脂肪族ジカルボン酸を含有していてもよい。

(i-b) テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸としては、たとえばイソフタル

酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、およびこれらの組合せなどが挙げられる。

【0022】

(i-c) 脂肪族ジカルボン酸としては、具体的に、炭素原子数4～20、好ましくは6～12のアルキレン基を有する脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、たとえばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、およびこれらの組合せなどが挙げられる。これらのうちでは、アジピン酸が好ましい。

また上記のように(i)ジカルボン酸とともに芳香族ポリアミドを形成する(ii)ジアミンは、炭素原子数4～20、好ましくは6～12の直鎖アルキレンジアミンおよび／または側鎖アルキル基を有し炭素原子数4～20、好ましくは6～12のアルキレンジアミン、脂環族ジアミンであることが好ましい。

【0023】

このような(ii)炭素原子数4～18の直鎖アルキレンジアミンとしては、具体的に、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,8-ジアミノオクタンおよびこれらの組合わせなどが挙げられる。

【0024】

これらのうち、1,6-ジアミノヘキサン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカンが好ましく、特に1,6-ジアミノヘキサンが好ましい。

また、脂環族ジアミンの例としては、シクロヘキサレンジアミンを挙げることができる。

上述のように本発明で用いられる芳香族ポリアミドは、上記のようなテレフタル酸を含むジカルボン酸とジアミンとから誘導される繰返し単位を有しており、この芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位の量は、30～100モル%、好ましくは50～100モル%の範囲内にある。また、上述のように本発明で用いられる芳香族ポリアミドは、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸とジアミンとから誘導される繰返し単位を有しており、この芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸成分単位中に上記テレ

フタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位は 0 ～ 7 0 モル%、好ましくは 0 ～ 5 0 モル%の範囲内の量で含有されている。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明で用いられる芳香族ポリアミドは、脂肪族ジカルボン酸とジアミンとから誘導される繰返し単位を有しており、この芳香族ポリアミドを構成するジカルボン酸成分単位中に上記脂肪族ジカルボン酸成分単位は 0 ～ 7 0 モル%、好ましくは 0 ～ 5 0 モル%の範囲内の量で含有されている。

そして、好適には、ジカルボン酸から誘導される構成単位を 1 0 0 モル%とするとき、テレフタル酸から誘導される構成単位(a) を、3 0 ～ 1 0 0 モル%、好ましくは 4 0 ～ 8 0 モル%さらに好ましくは 5 0 ～ 7 0 モル%で含有しており、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸から誘導される構成単位(b) を、0 ～ 5 0 モル%、好ましくは 0 ～ 4 0 モル%さらに好ましくは 0 ～ 2 0 モル%の量で含有しており、脂肪族ジカルボン酸から誘導される構成単位(c) を、0 ～ 7 0 モル%、好ましくは 1 0 ～ 6 0 モル%さらに好ましくは 2 0 ～ 5 0 モル%である。

【 0 0 2 6 】

また、本発明で用いられる芳香族ポリアミドについて荷重 2 1 6 0 g、融点+ 1 0 °C の条件で測定した MFR は、4 0 ～ 3 0 0 g / 1 0 分 の範囲内にあることが必要であり、さらにこの MFR が、5 0 ～ 2 5 0 g / 1 0 分 の範囲内にあることが好ましく、さらに 6 0 ～ 2 0 0 g / 1 0 分 の範囲内にあることが特に好ましい。

特に本発明では、上記芳香族ポリアミドのついて融点+ 1 0 °C で測定した MFR_{mp+10} が、4 0 g / 1 0 分以上、好ましくは 5 0 ～ 2 5 0 g / 1 0 分 の範囲内にある特定の芳香族ポリアミドと、後述する臭素系難燃剤の主成分であるポリ臭素化スチレンについて 2 7 0 °C で測定した MFR_{270 °C} が 4 0 g / 1 0 分以上、好ましくは 5 0 ～ 3 5 0 g / 1 0 分 の範囲内にある特定の熔融粘度を有するポリ臭素化スチレンとを組み合わせることにより非常に流動性がよく、耐熱性が高く、機械的特性に優れた難燃性ポリアミド組成物を得ることができる。

【 0 0 2 7 】

上記のような芳香族ポリアミドは、融点が高く、通常その融点は 2 9 0 °C を超えている。このような融点を有する芳香族ポリアミドのうちでも、融点が 2 9 5

～330℃、好ましくは300～320℃である芳香族ポリアミドが特に優れた耐熱性を有している。さらに芳香族ポリアミドの非晶部におけるガラス転移温度は通常は80℃以上である。

【0028】

またこのような芳香族ポリアミドは、上記のように特定の構造を有するため、吸水性についても低い値を示す。

本発明で用いられる芳香族ポリアミド(A)は、耐熱性に優れており、コンパウンディング時および成形時の加工温度が、通常、280～380℃、好ましくは300～350℃である。

【0029】

本発明の難燃性ポリアミド組成物において、上記のような芳香族ポリアミドは、組成、MFR、融点が上記範囲内にある芳香族ジアミンを単独で使用することもできるし、さらに特性の異なる複数の芳香族ポリアミドを組み合わせ使用することができる。複数の芳香族ポリアミドを使用する場合には、配合された芳香族ポリアミド全体の特性が上記範囲内になるように使用する芳香族ポリアミド種類、配合量などを調整する。

【0030】

さらに本発明の難燃性ポリアミド組成物を形成するポリアミドは、このポリアミドを用いて、以下に記載する成分を配合して調整した難燃性ポリアミド組成物から、ISO 370-1984(E)に準拠して測定した粘度数が、60～110ml/gの範囲内にあることが好ましく、さらにこの粘度数が70～105ml/gの範囲内にあることが特に好ましい。

【0031】

本発明において粘度数は、ISO 307-1984(E)に準拠して測定した値であり、具体的には本発明の難燃性ポリアミド組成物から96%濃硫酸を用いてポリアミドを抽出し、ポリアミドを0.005g/mlの濃度で含有するポリアミドの濃硫酸溶液を調製する。こうして得られた溶液についてISO 3105に記載のUbbelode型の粘度計を用いて25℃における粘度を測定して求めた値である。

【0032】

本発明の難燃性ポリアミド組成物において、上記のような芳香族ポリアミドは、20～80重量%、好ましくは15～70重量%の量で含有されている。

(B) 無機質強化剤

本発明の難燃性ポリアミド組成物において、上記の芳香族ポリアミド中に、無機質強化材が含有されている

本発明では無機質強化材として 繊維状、粉状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の無機充填材を使用することができる。

【0033】

さらに詳述すると、無機質強化剤としては、ガラス繊維（グラスファイバー）、チタン酸カリウム繊維、金属被覆ガラス繊維、セラミックス繊維、ウオラストナイト、炭素繊維、金属炭化物繊維、金属硬化物繊維、アスベスト繊維およびホウ素繊維などの無機繊維が挙げられる。このような繊維状の充填剤としては特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維を使用することにより、組成物の成形性が向上すると共に、熱可塑性樹脂組成物から形成される成形体の引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性および熱変形温度などの耐熱特性が向上する。上記のようなガラス繊維の平均長さは、通常は、0.1～20mm、好ましくは0.3～6mmの範囲にあり、アスペクト比が、通常は10～2000、好ましくは30～600の範囲にある。平均長さおよびアスペクト比がこのような範囲内にあるガラス繊維を使用することが好ましい。このようなガラス繊維は、通常5～50重量%の量で、好ましくは10～40重量%の量で配合される。

【0034】

上記の無機質強化材として使用される繊維状無機質強化材の他、本発明において使用される無機質強化材としては、粉末状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の無機質強化材の例としては、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、ワラストナイト、ケイソウ土、クレー、カオリン、球状ガラス、マイカ、セッコウ、ベンガラ、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛などの粉状あるいは板状の無機化合物、チタン酸カリウムなどの針状の無機化合物を挙げることができる。

【0035】

これらの無機質強化材は、単独であるいは組み合わせて使用することもできる。また、これらの無機質強化材はシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。たとえばビニルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどのシラン系化合物で表面処理されていてもよい。なお、このような無機質強化材が粒状物である場合、その平均粒径は、通常 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にある。

【0036】

本発明においては、上述した無機質強化材の中でも、グラスファイバーが好ましく用いられる。

本発明において、無機質強化材は、 $5 \sim 50$ 重量%、好ましくは $10 \sim 45$ 重量%の範囲内の量で使用される。

(C) 臭素系難燃剤

本発明で用いられる臭素系難燃剤として、臭素化ポリスチレン、ポリ臭素化スチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルなどが挙げられる。

このような臭素化ポリスチレンとしては、具体的に、

ポリジブロモスチレン、ポリトリブロモスチレン、ポリペンタブロモスチレン、ポリトリブロモ α -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0037】

上記のような臭素化ポリスチレンはポリスチレンまたはポリ α -メチルスチレンを臭素化することにより恵理子とができる、一方、ポリ臭素化スチレンは臭素化スチレンまたは臭素化 α -メチルスチレンを重合することにより製造することができる。

特に本発明ではモノマーの段階で予め臭素化された臭素化スチレンあるいは臭素化 α -メチルスチレンを重合することにより製造されたポリ臭素化スチレンを使用することが好ましい。このように原料モノマーであるスチレンあるいは α -メチルスチレンの芳香族環を形成する水素原子の少なくとも一部を臭素化した後、重合させて得られるポリ臭素化スチレンは、臭素原子が芳香族環を形成する炭素原子に結合した水素原子と置換してポリマー内に存在しており、このポリマー

の主骨格をなすアルキル鎖を形成する水素原子は実質的に臭素原子で置換されていない。

【0038】

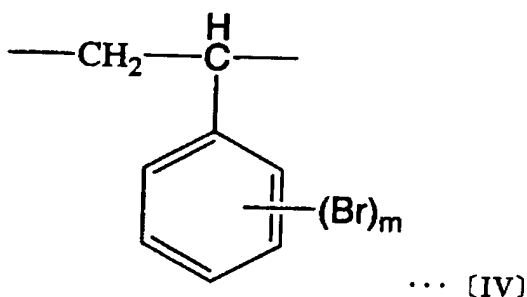
他方、スチレンあるいは α -スチレンを原料として用いてポリスチレンなどを重合生成させた後、臭素化して得られた臭素化ポリスチレンは、主として、芳香族環を形成する炭素原子に結合した水素原子の一部が臭素原子で置換されているが、ポリマーの主骨格をなすアルキル鎖を形成する水素原子の一部も臭素原子で置換されており、臭素原子がポリマーの主骨格をなすアルキル鎖を形成する水素原子と置換しているか否かの点で両者は異なる。

【0039】

しかしながら、両者は式で表すと一般に下記〔IV〕で表されている。

【0040】

【化4】



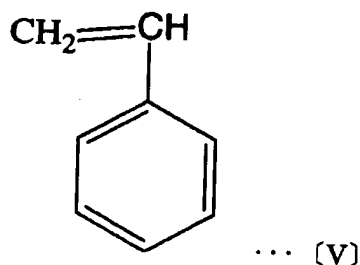
【0041】

ここで、 m は1～5の整数である。

即ち、臭素化ポリスチレンは、原料として下記式〔V〕で表されるスチレンを重合させた後、臭素化する。

【0042】

【化5】

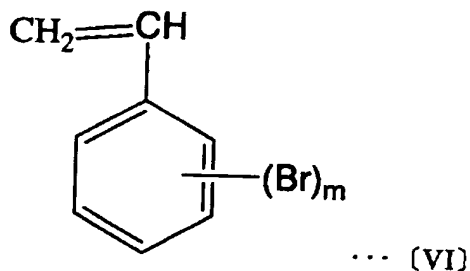


【0043】

これに対してポリ臭素化スチレンは、下記式〔VI〕で表される臭素化スチレンを重合させることにより得られる。

【0044】

【化6】



【0045】

本発明では、臭素系難燃材として、予めモノマーを臭素化した後、重合させたポリ臭素化スチレンを含む臭素化難燃材を使用することが好ましい。

上記のような本発明で用いられるポリ臭素化スチレンは、オリフィス内径2.095mm、荷重1200g、270℃で測定されるMFRが40～400g/10分、好ましくは50～350g/10分、さらに好ましくは、60～300g/10分であることが望ましい。または、重量平均分子量(Mw)が2,000～500,000、好ましくは、5,000～400,000、さらに好ましくは、10,000～300,000であることが望ましい。

【0046】

また本発明では、臭素系難燃剤(C)として、上記ポリ臭素化スチレンに加えて、下記のような臭素化合物を用いることもできる。

ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイド、

テトラブロモビスフェノールAおよびテトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ブロモエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)などの

テトラブロモビスフェノール A 誘導体、

テトラブロモビスフェノール S およびテトラブロモビスフェノール S - ビス (ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノール S - ビス (2,3-ジブロモプロピルエーテル) などのテトラブロモビスフェノール S 誘導体、

テトラブロモ無水フタル酸、テトラブロモフタルイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミドなどのテトラブロモ無水フタル酸誘導体、

エチレンビス (5,6-ジブロモノルボルナン-2,3-ジカルボキシイミド)、

トリス-(2,3-ジブロモプロピル-1)-イソシアヌレート、

ヘキサブロモシクロペンタジエンのディールスアルダー付加物、

トリブロモフェニルグリシジルエーテル、

トリブロモフェニルアクリレート、

エチレンビストリブロモフェニルエーテル、

エチレンビスペンタブロモフェニル、

エチレンビスペンタブロモフェニルエーテル、

テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、

臭素化ポリフェニレンオキサイド、

臭素化エポキシ樹脂、

臭素化ポリカーボネート、

ポリペンタブロモベンジルアクリレート、

オクタブロモナフタリン、

ペンタブロモシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカン、

ビス (トリブロモフェニル) フマルアミド、

N-メチルヘキサブロモジフェニルアミンなど。

【 0 0 4 7 】

本発明の難燃性ポリアミド組成物中には、これらの臭素系難燃材は 5 ~ 4 0 重量%、好ましくは 1 0 ~ 3 5 重量%の範囲内で配合される。

(D) アンチモンを含む化合物および/または亜鉛を含む複合酸化物

本発明で (D) 成分として用いられるアンチモンを含む化合物の例としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、四酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ

などが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、同様に (D) 成分として用いられる亜鉛を含む複合酸化物の例としては、下記式

$2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $4 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ で表されるホウ酸亜鉛、

式 ZnSnO_3 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ で表される錫酸亜鉛など、モリブデン酸カルシウム亜鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、高能率モリブデン酸亜鉛と珪酸マグネシウムの化合物、磷酸亜鉛などが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

このようなアンチモンを含む化合物および亜鉛を含む複合酸化物は単独で使用する事ができ、また複数のアンチモンを含む化合物または複数の亜鉛を含む複合酸化物を組み合わせて使用することができる。さらに、アンチモンを含む化合物と亜鉛を含む複合酸化物とを組み合わせて使用することもできる。

また、アンチモンを含む化合物と亜鉛を含む複合酸化物を併用することもできる。これらのうちでは、アンチモン酸ソーダ、 $2 \text{ZnO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$ 、およびそれらの組み合わせが好ましく用いられる。

【 0 0 5 0 】

本発明において (D) 成分として使用されるアンチモンを含む化合物および／または亜鉛を含む複合酸化物の添加量は、0.1～10重量%、好ましくは1～8重量%の量である。これらを臭素系難燃剤と併用することにより、難燃性が向上する。

他の成分

本発明の難燃性ポリアミド組成物は、上記のような各成分に加えて本発明の目的を損なわない範囲で、上記以外の耐熱安定剤、耐候安定剤、可塑剤、増粘剤、帯電防止剤、離型剤、顔料、染料、無機あるいは有機充填剤、核剤、繊維補強剤、カーボンプラック、タルク、クレイ、マイカなどの無機化合物などの配合剤を含有していてもよい。

【 0 0 5 1 】

特に本発明の難燃性ポリアミド組成物は、上記のうち繊維補強剤を含有していることにより、より一層耐熱性、難燃性、剛性、引張強度、曲げ強度、衝撃強度が向上される。

さらに本発明の難燃性ポリアミド組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の重合体を含有していてもよく、このような他の重合体の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、ポリオレフィンエラストマーなどのポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、フッ素樹脂、シリコーン樹脂などが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

本発明の難燃性ポリアミド組成物は、上記のような（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分、さらに必要により他の成分を含有しており、さらにこの組成物がUL94規定により測定した難燃性がV-0相当である。

ここでUL94規定による難燃性の測定は、次のようにして行う。

試験片の上端部をクランプで試験装置に係止し、試験片を垂直にセットする。この試験片の下端部に所定の炎を10秒間当てた後、炎をはなし、試験片の一回目の燃焼時間を測定する。

【 0 0 5 3 】

試験片の一回目の燃焼試験における燃焼が停止（消火）したら直ちに下端部から炎を10秒間当てた後、炎をはなし、試験片の二回目の燃焼時間を測定する。

10個のデータのうち最大値をMとし、合計をTとする。

V-0相当：Mが10秒以下、Tが50秒以下であって試験片がクランプまで燃え上がらず、溶融物が落ちて、下に敷いた綿を発火させなければV-0相当。

【 0 0 5 4 】

V-1相当：Mが30秒以下、Tが250秒以下でし偏見がクランプまで燃え上がらず、溶融物が、下の綿を発火させなければV-1相当。

V-2相当：Mが30秒以下で、Tが250秒以下で試験片がクランプまで燃え上がらず、溶融物が落ちて、下の綿を発火させたらV-2相当。

さらに、本発明の難燃性ポリアミド組成物において、ペレット中における臭素系難燃材の平均粒子径は $0.9\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ であり、使用した臭素系難燃材が凝集することなく均一に分散している。このようなペレット中における臭素系難燃剤の平均粒子径の測定は次のようにして行う。

【0055】

即ち、まず、難燃性ポリアミド組成物のペレットをエポキシ系樹脂で包理する。ガラス繊維が横になるような面を形成すべくこのペレットを研磨する。こうして研磨したペレットを塩化メチレン中に室温で2時間浸漬し、研磨面から臭素系難燃剤を溶出させてエッチングを行う。

次いで、イオンスプッター（E-1030、（株）日立製作所製）を用いて、Pt-Pd膜を蒸着させる。走査電子顕微鏡（S-800、（株）日立製作所製、倍率：500倍、3000倍）で臭素系難燃剤が抜けた表面を観察する。あらかじめ、エッチング前の像でボイドなどの存在は確認しておき、両者の電子顕微鏡写真を比較して溶出した臭素系難燃剤の平均粒子径を求める。

【0056】

具体的には、得られた写真を画像解析・計測ソフトimage-Pro-Plus（Planetron社）を用いて分析し、分散粒子径および分布を求める。

本発明では臭素系難燃剤として、臭素化スチレンを重合して得られるポリ臭素化スチレンを主として使用することにより、臭素系難燃剤が、芳香族ポリアミド中に微細粒子を形成して非常に均一に分散しており、従って、良好な難燃性を有するとともに、このように臭素系難燃剤が微分散している本発明のポリアミド組成物は良好な成形性を示し、ファイン化している電気・電子部品、特にコネクタのように微細な端子が嵌挿する構造を有する電子・電気部品を形成するための難燃性樹脂として好適である。

【0057】

なお、本発明の難燃性ポリアミド組成物を用いて成形された電子・電気部品、例えばコネクタにおける臭素化難燃剤の平均粒子径についても、上記のペレットにおける臭素化難燃剤の平均粒子径を測定したのと同様の方法で測定すること

ができる。そして、本発明の難燃性ポリアミド組成物を用いて製造された電気・電子部品、特にコネクタにおける臭素化難燃剤の平均粒子径を測定すると、ペレットにおける臭素化難燃剤の平均粒子径と同等であり、 $0.9\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ であり、成形体においても、使用した臭素系難燃剤が凝集することなく均一に分散している。即ち、本発明で使用する臭素系難燃剤は、射出成形、押出し成形などの成形の際に凝集することがなく、成形前と同様の状態で成形体中に分散している。

【 0 0 5 8 】

本発明の難燃性ポリアミド組成物は、上記のような成分を、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダーなどで混合する方法、あるいは混合後さらに一軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法により製造することができる。

【 0 0 5 9 】

本発明の電気・電子部品は、上記のようにして得られた本発明の難燃性ポリアミド組成物を加熱溶融した後所望の形状に賦型し、冷却することにより製造することができる。この賦型には、所望の形状を形成可能な金型内に上記本発明の難燃性ポリアミド組成物を溶融成形する方法などにより製造することができる。

そして、本発明の難燃性ポリアミド組成物を用いることにより、薄肉流動長試験で示される溶融物の流動性が良好であり、薄肉部を多数有するコネクタなどの電子部品を効率よく製造することができる。

【 0 0 6 0 】

しかも本発明の難燃性ポリアミド組成物から製造されたコネクタのような電子部品は靱性が高く、コネクタの接合（雄型コネクタの端子を雌型コネクタに挿入する際などに割れなどが発生しにくい。また、本発明の電気・電子部品は優れた耐熱性を有しており、リフローはんだ工程においても熱変形することが少ない。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

本発明の難燃性ポリアミド組成物中には、臭素系難燃剤が $0.9\mu\text{m}$ 未満の数平均粒子径で含有されているので、本発明の難燃性ポリアミド組成物を加熱溶融した際に優れた流動性を示す。また、本発明の難燃性ポリアミド組成物を用いて形成された成形体である電気・電子部品、特にコネクタは、優れた靱性を有すると共に、耐熱性に優れている。

【0062】

具体的には、このような難燃性ポリアミド組成物は、破壊に要するエネルギーが 37mJ 以上、薄肉流動性は 60mm 以上である。

しかし、難燃剤の数平均粒子径が $0.90\mu\text{m}$ より大きい場合、その難燃性ポリアミド組成物を用いて成形されたコネクタなどの電気・電子部品は、耐熱性、とくに靱性が低い。また、リフロー炉で約 200°C 以上に加熱された場合や溶融された場合、難燃剤の粒子が再凝集して粒子径が大きくなり、その結果成形品の外観が悪くなったり、靱性が低下する。これは、難燃性ポリアミド組成物のペレットをプレスして得られるシートなどの難燃剤の粒子径を観察することによって確認できる。

【0063】

【実施例】

次に本発明の実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

以下の実施例および比較例においては、下記のような各成分を用いた。

(A) 耐熱性ポリアミド (1)

組成：酸成分…テレフタル酸 $55\text{mol}\%$ とアジピン酸 $45\text{mol}\%$ 、

ジアミン成分…1,6-ジアミノヘキサン $100\text{mol}\%$

極限粘度 $[\eta]$ … 1.0dl/g

融点… 310°C

MFR… $9\text{g}/10\text{分}$ (320°C で測定)

耐熱性ポリアミド (2)

組成：酸成分…テレフタル酸 $55\text{mol}\%$ とアジピン酸 $45\text{mol}\%$ 、

ジアミン成分…1,6-ジアミノヘキサン $100\text{mol}\%$ 、

極限粘度 $[\eta] \cdots 0.8 \text{ dl/g}$

融点 $\cdots 310^\circ\text{C}$

MFR $\cdots 150 \text{ g/10分}$ (320°C で測定)

(B) 無機質強化剤

ガラス繊維 (旭ファイバーグラス製CS03JAFT2A)

(C) 臭素系難燃剤 (1)

ポリ臭素化スチレン

GLC社製PDBS80, MFR $\cdots 115 \text{ g/10分}$

臭素系難燃剤 (2)

ポリ臭素化スチレン

GLC社製PBS64-HW, MFR $\cdots 58 \text{ g/10分}$

臭素系難燃剤 (3)

臭素化ポリスチレン

フェロ社製PC-68PBC, MFR $\cdots 21 \text{ g/10分}$

(D) アンチモンを含む化合物および/または亜鉛を含む複合酸化物

アンチモン酸ソーダ

日産化学(株)製サンエポック NA-1070 $\cdots 5$ 重量部

上記以外に燃焼時のドリップ防止剤として、マレイン化SEBS (旭化成(株)製、商品名: タフテックM1913) 1 重量部、ハロゲンキャチャーとしてハイドロタルサイト (協和化学工業(株)製DHT-4C) 0.3 重量部、および離型剤としてワックス (クラリアントジャパン(株)製、商品名: ホスターモントNaV101) 0.3 重量部、結晶核剤としてタルク (松村産業(株)製、商品名: ハイファイラー#100ハクド95) 0.7 重量部を添加した。

【0064】

【実施例1、2】

上記のような各成分を、表1に示すような量比で混合し、温度 310°C に設定した二軸バント付押出機に装入し、溶融混練してペレット化した。

〔融点〕

ポリアミドについてDSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を融点 (

Tm)とした。吸熱曲線は試料をアルミパンに詰め、10℃/分の速度で昇温して求めた。

[MFR]

以下に示すASTM D1238に準じて測定した。

【0065】

耐熱性ポリアミドのペレットを真空乾燥機を用いて、減圧下に120℃、12時間乾燥する。つぎに、自動押出型プラストメーターを用い、オリフィス内径2.095mm、荷重2160g、320℃で測定した。

[粘度数]

ISO 307-1984 (E)に準拠して測定した。96%の濃硫酸を用いてポリアミド組成物からポリアミドを抽出し、0.005g/mlの濃度のポリアミドの濃硫酸溶液を調製する。ISO 3105に記載のUbbelohde型の粘度計を用いて25℃で測定した。

[難燃性]

燃焼試験片(1/32インチ×1/2×5インチ)を得て、UL-94規格に従い、垂直型燃焼試験を行った。

[曲げ試験(靱性)]

射出成形で調製した長さ64mm、幅6mm、厚さ0.8mmの試験片を用いて、スパン26mm、曲げ速度5mm/minで曲げ試験を行い、曲げ強度、曲げ弾性率、その試験片を破壊するのに要するエネルギー(靱性)、破壊した時の歪み量を測定した。

【0066】

成形機：(株)ソディック プラステック、ツパールTR40S3A

シリンダー温度：

NT/C1/C2/C3=320℃/320℃/310℃/300℃

金型温度：120℃

曲げ試験機：NTESCO社製 AB5

[薄肉流動長試験]

幅10mm、厚み0.5mmのバーフロー金型に以下の条件で射出した。

【 0 0 6 7 】

最初の 2 0 ショットは捨て、その後 1 0 ショットの流動長 (mm) を測定し、平均を求めた。

射出成形機：東芝機械 (株) 製 I S - 5 0 E P N

射出圧力：1 0 0 0 k g / c m²

射出速度：9 9 %

シリンダー温度：

N T / C 1 / C 2 / C 3 = 3 2 0 ℃ / 3 2 0 ℃ / 3 1 0 ℃ / 3 0 0 ℃

金型温度：1 2 0 ℃

[リフロー耐熱性試験]

射出成形で調製した長さ 6 4 mm、幅 6 mm、厚さ 0. 8 mm の試験片を、温度 4 0 ℃、相対湿度 9 5 % で 9 6 時間調湿した。赤外線及び熱風併用型リフローはんだ装置 (日本アトム工業 (株) 製 S O L S I S - 2 0 1 I R) を用いて、図 1 に示す温度プロファイルのリフロー工程を行った。

【 0 0 6 8 】

試験片を厚み 1 mm のガラスエポキシ基板上に載置すると共に、この基板上に温度センサーを設置して、プロファイルを測定した。図 1 中、所定の設定温度 (a は 2 4 0 ℃、b は 2 3 0 ℃、c は 2 2 0 ℃、d は 2 1 0 ℃) まで加熱し、2 0 秒間加熱保持した、試験片が熔融せず、かつ、表面にボイドが発生しない設定温度の最大値を求め、この設定温度の最大値をリフロー耐熱性とした。

【 0 0 6 9 】

ここで上記設定温度とは、リフローはんだを十分に熔融させるために、試験片を 2 0 秒間以上加熱保持する温度を意味する。用いるリフローはんだ装置によって異なるが、試験片はリフロー工程においては図 1 に示すように、上記設定温度よりも 1 0 ℃ 程度高い温度にまで加熱されている。

[難燃剤の粒子径]

難燃性ポリアミド組成物のペレットをエポキシ系樹脂で包埋する。ガラス繊維が横になるような面になるように研磨する。これを塩化メチレン中に室温で 2 時間漬け、研磨面から臭素系難燃剤を溶出させてエッチングを行う。イオンスパッ

ター（E-1030、（株）日立製作所）を用いて、Pt-Pd膜を蒸着させる。走査電子顕微鏡（S-800、（株）日立製作所、倍率：500倍、3000倍）で臭素系難燃剤が抜けた表面を観察する。あらかじめ、エッチング前の像でボイドなどの存在は確認しておく。

【0070】

得られた写真を画像解析・計測ソフトimage-Pro-Plus（Planetron社製）を用いて分析し、分散粒子径および分布を求める。結果を表1に示す。

【0071】

【比較例1、2】

表1に示すような組成物を用いた以外は、実施例と同様にして試験を行った。結果を表1に示す。

【0072】

【表 1】

表 1

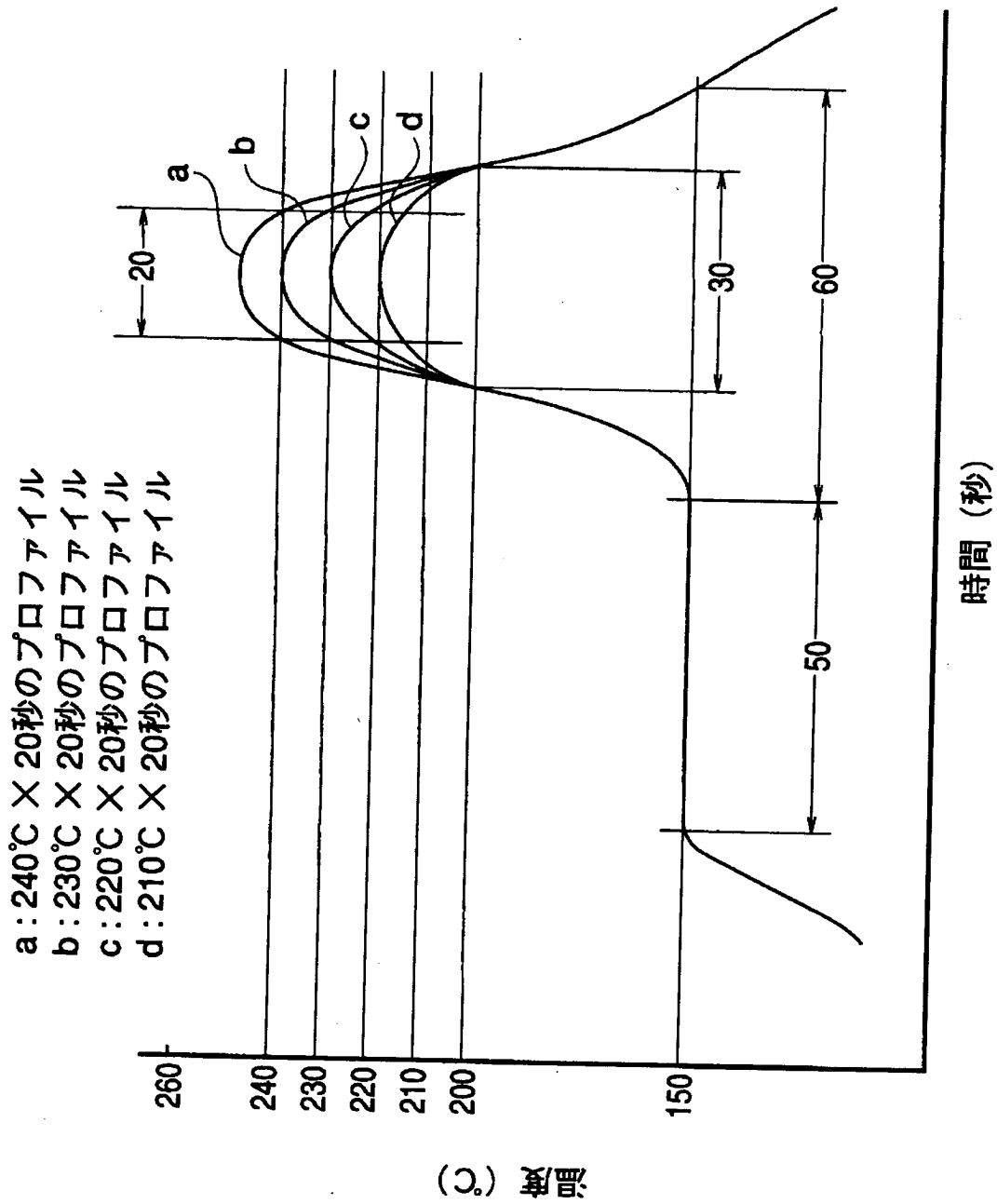
		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
(A)成分	耐熱性ポリアミド(1) (重量%)	-	-	40	42
	耐熱性ポリアミド(2) (重量%)	40	40	-	-
(B)成分	無機質強化剤	30	30	30	30
(C)成分	臭素系難燃剤(1) (重量%)	25	-	25	-
	臭素系難燃剤(2) (重量%)	-	25	-	-
	臭素系難燃剤(3) (重量%)	-	-	-	23
	NaSbO ₃ (重量%)	5	5	5	5
	(A)成分の MFR (g/10 分)	150	150	9	9
組成物の特性	ペレット中の難燃剤の数平均粒子径(μ m)	0.7	0.7	0.9	0.7
	粘度数(ml/g)	95	99	127	121
	燃焼性試験結果	V-0	V-0	V-0	V-0
曲げ強度 (MPa)		234	243	210	239
曲げ弾性率 ($\times 10^4$ MPa)		1.21	1.24	1.29	1.24
破壊に要するエネルギー (mJ)		42	43	32	46
歪 量 (mm)		3.2	3.3	2.7	3.4
薄肉流動長 (mm)		70	65	55	40
リフロー耐熱温度 (°C)		230	230	225	230

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、リフロー工程を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】本発明の難燃性ポリアミド組成物は、（Ａ）テレフタル酸成分単位 3 0 ～ 1 0 0 モル％と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0 ～ 7 0 モル％および／または炭素原子数 4 ～ 2 0 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0 ～ 7 0 モル％とからなるジカルボン酸成分単位と、脂肪族ジアミン成分単位および／または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位から構成され、荷重 2 1 6 0 g、融点+1 0 ℃で測定される M F R が 4 0 ～ 3 0 0 g / 10 分 の 範 囲 に あ り 、 融 点 が 2 9 0 ℃ を 超 え る 芳 香 族 ポ リ ア ミ ド : 2 0 ～ 8 0 重 量 % 、 （ Ｂ ） 無 機 質 強 化 材 : 5 ～ 5 0 重 量 % 、 （ Ｃ ） 臭 素 化 ス チ レ ン を 重 合 し て 得 ら れ る ポ リ 臭 素 化 ス チ レ ン を 少 なく と も 1 種 類 以 上 含 む 臭 素 系 難 燃 剤 : 5 ～ 4 0 重 量 % 、 （ Ｄ ） ア ン チ モ ン を 含 む 化 合 物 、 お よ び / ま た は 、 亜 鉛 を 含 む 複 合 酸 化 物 : 0 . 1 ～ 1 0 重 量 % か ら な り 、 Ｕ Ｌ 9 4 規 格 に 基 づ い て 測 定 し た 難 燃 性 が V - 0 相 当 で あ る と 共 に 、 該 ポ リ ア ミ ド 組 成 物 を ペ レ ッ ト 状 に 成 形 し た 際 に 、 該 ペ レ ッ ト 中 に お け る 臭 素 系 難 燃 剤 の 数 平 均 粒 子 径 が 0 . 9 0 μ m 未 満 で あ る こ と を 特 徴 と し て い る 。

【効果】本発明によれば、優れた靱性を有すると共に、耐熱性に優れた電気・電子部品が得られる。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社